

На правах рукописи

Поленов Георгий Дмитриевич

**Твердофазная конверсия тетрафторида
урана в оксиды с помощью кремнезема
и филлосиликатов**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Чижевская Светлана Владимировна, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Богатырева Елена Владимировна, профессор кафедры цветных металлов и золота Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

кандидат технических наук
Громов Олег Борисович, ведущий научный сотрудник лаборатории материаловедческого и химико-технологического обеспечения разделительно-сублиматного комплекса Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится «27» июня 2019 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева по адресу 125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ имени академика В.А. Легасова.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте <https://diss.muotr.ru/author/1103/>

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.09, кандидат технических наук

И.Л. Растунова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Побочным продуктом обогащения UF_6 по изотопу ^{235}U является обедненный гексафторид урана (ОГФУ). Из-за невозможности широкого коммерческого использования в мире накоплены огромные запасы ОГФУ (более 1 млн. тонн в пересчете на металлический уран по данным МАГАТЭ на 2001 г.). В частности, в США и в России складировано более 1,4 млн. тонн ОГФУ, во Франции ~190 тысяч тонн, в Великобритании ~40 тысяч тонн. В связи с тем, что ОГФУ хранят в герметичных цилиндрических стальных контейнерах на промышленных площадках под открытым небом, существует риск нарушения их герметичности и образования вследствие гидролиза ОГФУ паров фтороводородной кислоты и растворимого фторида уранила.

По мнению американских специалистов, наиболее безопасным решением проблемы является перевод ОГФУ в химически инертную форму – оксиды урана. Однако использовать способы конверсии, применяемые в технологии обогащенного урана и ориентированные, прежде всего, на получение высокочистого диоксида урана нецелесообразно, поскольку стоимость обращения возрастет почти на порядок по сравнению с вариантом хранения. Повысить рентабельность процесса можно за счет получения особо чистых побочных продуктов: фтороводорода, фторорганических соединений или неорганических газообразных фторидов. Американская компания International Isotopes Inc. реализовала двухстадийную конверсию ОГФУ в оксиды урана путем восстановления его водородом до обедненного тетрафторида урана (ОТФУ), который превращают в оксиды урана с получением попутно ценных неорганических газообразных фторидов. Ею запатентованы варианты твердофазной конверсии с участием таких кислородсодержащих соединений, как B_2O_3 , GeO_2 и других оксидов, различных форм кремнезема и слоистых силикатов (филлосиликатов). На Европейской ядерной конференции (2010 г.) представитель компании доложил о промышленном использовании оксидов бора и кремния для конверсии ОТФУ на заводе в штате New Mexico.

В рамках «Концепции безопасного обращения с обедненным гексафторидом урана» и в связи с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 Минобрнауки инициировало проект 13.G25.31.0051, направленный на разработку «Масштабной технологии промышленной утилизации ОГФУ с максимизацией выхода конкурентоспособной товарной продукции» (2010-2012 гг.). Для этого необходимо было разработать экономически эффективную технологию конверсии его в форму, удобную для длительного хранения (оксиды урана), с получением особо чистого SiF_4 как прекурсора моносилана для производства моно- и поликристаллического кремния, применяемого в микроэлектронике и фотовольтаике (солнечные энергетические модули и установки).

На первой стадии предусматривалось восстановление ОГФУ до ОТФУ водородом или непредельными галогенпроизводными, на второй стадии – твердофазная конверсия ОТФУ в оксиды урана с помощью механоактивированного кремнезема с получением попутно SiF_4 .

Значительное снижение температуры конверсии за счет механоактивации SiO_2 позволяет использовать менее дорогостоящие материалы для оборудования, чем сплавы на основе никеля.

По результатам исследований, проведенных в РХТУ им Д.И. Менделеева, были запатентованы способы конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью кристаллического кварца, механоактивированного в присутствии «стимулирующей» добавки (0,5-3% масс. NaF), и с помощью рентгеноаморфного кремнезема.

Часть результатов диссертационной работы получена в рамках этого проекта и в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 гг.) (Проект № 14.В37.21.0327).

Целью настоящей работы являлась интенсификация процесса твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью соединений кремния с различной кристаллической структурой – кварца, механоактивированного в присутствии добавок неорганических соединений щелочных элементов, и слоистых силикатов (филлосиликатов) с разным содержанием кремнезема и примесей, установление влияния природы ОТФУ и механизма интенсифицирующего действия добавок.

Научная новизна работы:

1) впервые исследовано влияние природы ОТФУ на его твердофазную конверсию в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца;

2) предложен механизм интенсифицирующего действия добавок соединений щелочных элементов к кварцу перед его механической активацией на процесс твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана;

3) на примере каолинита обоснованы варианты предварительной подготовки филлосиликатов с высоким содержанием конституционной воды, обеспечивающие снижение пирогидролиза ОТФУ и повышение степени конверсии его в оксиды урана.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть положены в основу экономически эффективной технологии комплексной переработки ОГФУ в ОТФУ с конверсией последнего в удобную для длительного хранения форму – оксиды урана и получением SiF_4 – прекурсора моносилана для производства моно- и поликристаллического кремния.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние природы ОТФУ на морфологические особенности продуктов – оксидов урана;

- кинетические закономерности твердофазного взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем;

- оптимизация условий механической активации кварца;

- влияние добавок неорганических соединений щелочных элементов на структурные характеристики механоактивированного кварца, протекание процесса конверсии и выход твердого продукта;

- механизм интенсифицирующего действия малых добавок соединений щелочных элементов;

- предварительная подготовка слоистых силикатов как реагента твердофазной конверсии.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Всерос. научно-практ. конф. «Фторидные технологии» (Томск,2011); IX-XIII Межд. конгресс молодых ученых по химии и хим. технологии «УССТ-МКХТ» (Москва,2013,2016,2017); XV Межд. научно-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике» (Санкт-Петербург,2013); Всерос. научно-практ. конф. «Громовские чтения – 2014» (Томск, 2014); VIII Межд. научная конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново,2014); 3 Межд. научно-практ. конф. «Фундаментальная наука и технологии – перспективные разработки» (North Charleston,2014); XIX Межд. научно-практ. конф. «Высокие технологии в промышленности и экономике» (Санкт-Петербург,2015); V Всерос. конф. Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды (Чебоксары,2015); V Межд. конф. «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии» (Ижевск,2015); XVII Межд. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых им. проф. Л.П. Кулева (Томск,2016); XXVII Межд. Чугаевская конф. по координационной химии (Нижний Новгород,2017); IV и V Межд. конф. «Фундаментальные основы механохимических технологий» (Новосибирск,2013,2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК; получен 1 патент.

Личный вклад автора состоит в постановке и проведении экспериментов по твердофазной конверсии, обработке экспериментальных данных, в участии в изучении исходных веществ и продуктов твердофазной конверсии, обсуждении и обобщении результатов экспериментов, подготовке рукописей статей и патента.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследования (дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия, оптическая микроскопия, электронная микроскопия), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, использовании приборов, прошедших государственную поверку, а также сопоставлении полученных результатов с результатами других авторов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, методической части, двух экспериментальных глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 155 страницах, содержит 20 таблиц, 106 рисунков. Список литературы включает 120 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, а также информация о достоверности результатов и апробации работы.

В литературном обзоре дан краткий обзор работ, посвященных современному состоянию обращения с обедненным гексафторидом урана и способам его конверсии, в т.ч. твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана; применению механической активации кварца и филлосиликатов для интенсификации твердофазных реакций, фазовым равновесиям в системе UF_4 – фториды щелочных элементов.

В Методической части приведены исходные вещества и реактивы, методики и установки для проведения механоактивации в планетарных мельницах Pulverisette–5 и Pulverisette–7 (Fritsch) и экспериментов по твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана в контролируемой газовой среде, представлены методы анализа и исследования образцов (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, дифференциальный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией (ДТА/ТГ–МС), рентгенофазовый анализ (РФА), лазерная гранулометрия, электронная микроскопия с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии). Эффективность взаимодействия ОТФУ с кремнеземом (степень конверсии) оценивали по убыли массы смеси в уравнении соответствующей химической реакции:



В Экспериментальной части (раздел 3) представлены результаты изучения твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, активированного в отсутствие и в присутствии добавок соединений щелочных элементов (СЩЭ).

В экспериментах использовали различные по происхождению образцы ОТФУ: полученный в промышленном масштабе на Кирово-Чепецком химическом комбинате восстановлением ОГФУ перхлорэтиленом (ОТФУ1) и – в АО «ВНИИХТ» путем восстановления ОГФУ во фтороводородном пламени (ОТФУ2).

ОТФУ1 – монофазный *m*- UF_4 – агрегированный порошок зеленого цвета (агрегаты размером 5-20 мкм). ОТФУ2 – мелкодисперсный порошок (агрегаты размером 2-10 мкм) зеленого цвета, содержащий помимо основной фазы – *m*- UF_4 примерно 3% $UO_2F_2 \cdot 1,5H_2O$. По данным электронной микроскопии ОТФУ различного происхождения имели совершенно разную морфологию агрегатов: ОТФУ1 состоял из пластинчатых кристаллов гексагональной формы длиной до 5 мкм и толщиной до 2 мкм, тогда как ОТФУ2 – преимущественно из сферических частиц размером от 0,2 до 5 мкм и содержал характерные крупные кристаллы $UO_2F_2 \cdot 1,5H_2O$ длиной до 200 мкм и толщиной 50 мкм.

Кварцевый концентрат – монофазный α -кварц, представлял собой достаточно крупные (до 500 мкм) зерна округлой формы с большим количеством сколов и трещин.

Кварц, механоактивированный в присутствии и без добавки СЦЭ в течение 15-90 мин, представлял собой агрегаты размером до 10 мкм, сложенные из мелких (~100 нм) частиц. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии добавка СЦЭ в образцах механоактивированного кварца была распределена практически равномерно.

Сопоставление дифрактограмм кварца, активированного в одинаковых условиях в присутствии NaF (1% масс.) и без него, показало, что с увеличением длительности механоактивации ($\tau_{МА}$) снижение интенсивности и уширение рефлексов кварца в образцах происходит практически одинаково, однако степень кристалличности (характеризует массовую долю кристаллической фазы в образце) кварца, активированного с добавкой NaF, снижается менее интенсивно, чем степень кристалличности кварца, активированного без NaF

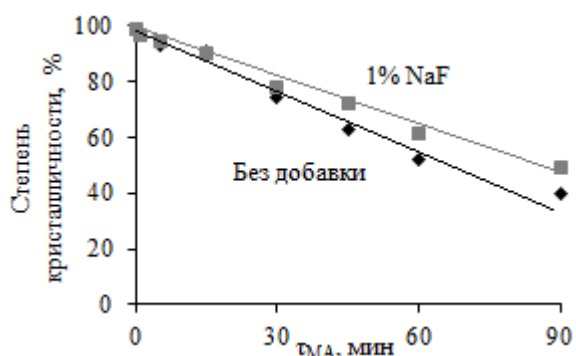
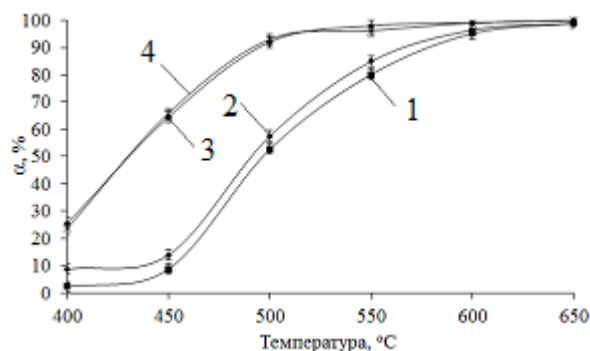


Рис. 1 Степень кристалличности кварца, активированного различное время в присутствии и без NaF (1% масс.)

По данным ДТА/ТГ-МС существенных отличий в протекании процесса конверсии ОТФУ различного происхождения в оксиды урана с участием кварца, активированного в присутствии и без добавки NaF (за исключением эндоэффекта при 150°C в системе с ОТФУ2, обусловленного выделением воды из фторида уранила), не обнаружено. Эксперименты в лабораторной установке подтвердили, что природа ОТФУ практически не влияет на процесс конверсии его в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца (рис. 2), но сказывается на морфологии последних (рис. 3). U_3O_8 в большей степени наследует морфологические особенности ОТФУ, чем UO_2 , предположительно, вследствие различий в плотности, ρ г/см³: ОТФУ ~7; UO_2F_2 ~6,5; U_3O_8 ~8,4; UO_2 ~11.

(рис. 1).

Изучение изменений ряда структурных параметров кварца под действием механической активации – снижение степени кристалличности, размеров кристаллитов, а также повышение в кварце доли метастабильного β -квистобалита и намолта материала гарнитуры позволило установить оптимальные условия механообработки кварца: шары 10 мм; степень заполнения барабана ~0,45, $\tau_{МА} \leq 90$ мин.



без NaF: 1 – ОТФУ1, 2 – ОТФУ2, в присутствии NaF: 3 – ОТФУ1, 4 – ОТФУ2

Рис. 2 Зависимость степени конверсии ОТФУ с помощью механоактивированного кварца в UO_2 от температуры

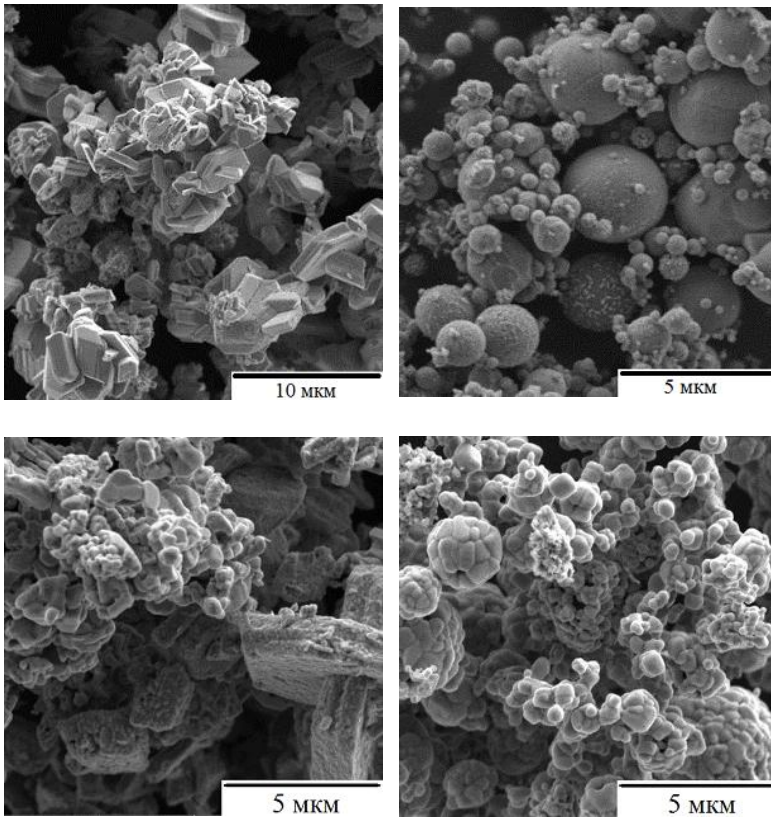
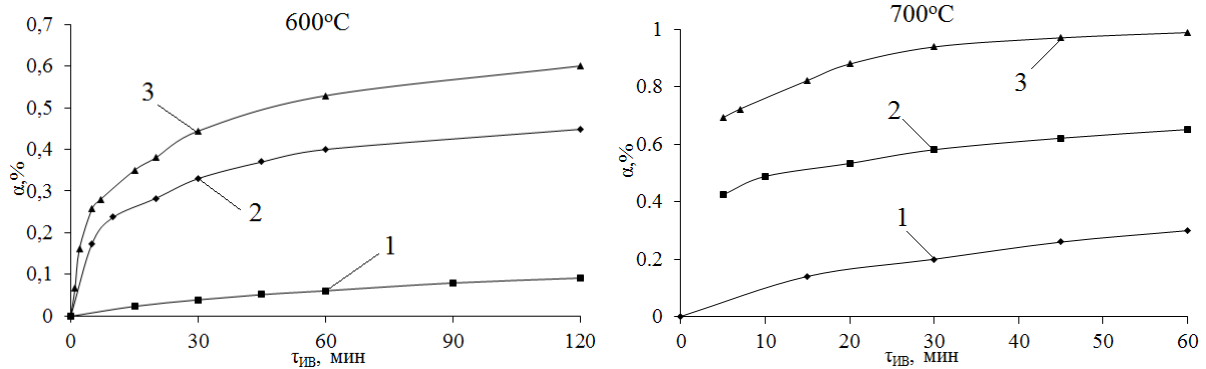


Рис. 3 Микрофотографии ОТФУ различного происхождения (вверху) и полученного (700°C) из него U_3O_8 (внизу)

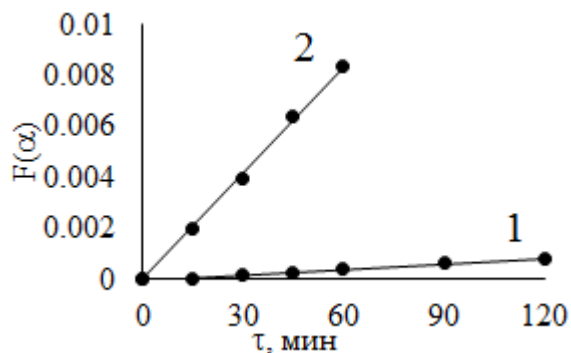
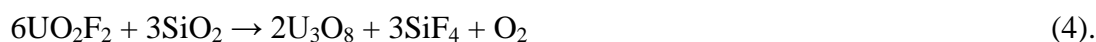
Обработка кинетических зависимостей степени конверсии ОТФУ1 в U_3O_8 (рис. 4) с помощью уравнений формальной кинетики позволила получить информацию о механизме протекающих при твердофазном взаимодействии процессов, а в случае предварительной механоактивации одного из компонентов – кварца – оценить, как изменилась вследствие этого энергия активации процесса конверсии. Зависимости степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 с участием исходного и активированного (30 и 60 мин) кварца от длительности изотермической выдержки смеси ($\tau_{из}$) при 600°C и 700°C приведены на рис. 4.



1 – исходный кварц, 2 – кварц после МА (30 мин), 3 – кварц после МА (60 мин)
Рис. 4 Влияние длительности изотермической выдержки смесей при 600°C и 700°C на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 в системах с исходным и активированным кварцем

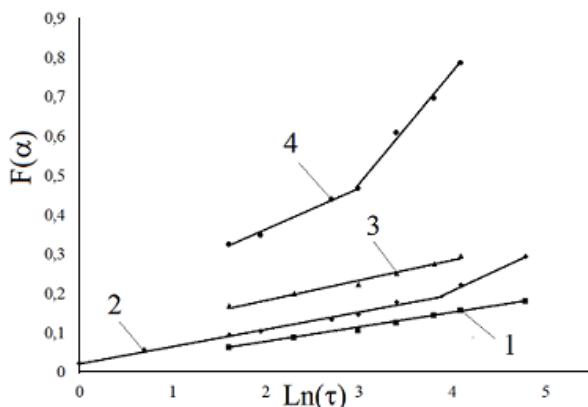
Аппроксимация полученных кинетических зависимостей показала, что взаимодействие ОТФУ с исходным кварцем хорошо описывается моделью анти-Яндера (рис. 5), что соответствует направлению массопереноса от кварца к покрывающему его ОТФУ. Взаимодействие ОТФУ с механоактивированным кварцем хорошо описывается уравнением Таммана (рис. 6), основанном на модели Яндера: массоперенос так же направлен от кварца, который в данном случае покрывает ОТФУ. Присутствующий на кривой 2 (рис. 6)

перегиб, соответствующий степени превращения $\alpha \approx 0,5$, связан со ступенчатым протеканием процесса конверсии ОТФУ в среде осушенного воздуха (уравнения 3 и 4):



1 – 600°C, 2 – 700°C

Рис. 5 Проверка применимости уравнения анти-Яндера ($R^2 \geq 0,99$) для описания кинетики взаимодействия ОТФУ с исходным кварцем



600°C, $\tau_{МА}$: 1 – 30 мин, 2 – 60 мин
700°C, $\tau_{МА}$: 3 – 30 мин, 4 – 60 мин

Рис. 6 Проверка применимости уравнения Гаммана ($R^2 \geq 0,99$) для описания кинетики взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем

Присутствующий на кривой 4 (рис. 6) перегиб, соответствующий протеканию процесса по уравнению 4 ($\alpha \geq 0,5$), связан с тем, что к моменту достижения $\alpha \approx 0,9$ аморфизированная поверхность частиц кварца уже полностью прореагировала, и в реакцию вступает часть зерна, практически не имеющая дефектов.

Обработка результатов с помощью уравнения Гаммана позволила установить, что механоактивация кварца в оптимальных условиях ($\tau_{МА} = 30$ мин) способствует снижению энергии активации первой стадии конверсии \sim в 4 раза (с 225 до 60 кДж/моль) и второй стадии – на 20% (со 100 до 80 кДж/моль).

На примере фторидов разных групп (NaF, CaF₂, AlF₃) показано, что выраженным интенсифицирующим действием на конверсию UF₄ в U₃O₈ с участием кварца, активированного в оптимальных условиях в присутствии добавки фторида, обладает только соединение щелочного элемента (рис. 7).

Изучение влияния на степень конверсии ОТФУ в U₃O₈ (575°C) содержания других фторидов щелочных элементов показало, что наибольшее интенсифицирующее действие оказывает не NaF, а LiF, образующий с UF₄, как и NaF, большое количество комплексных фторидов урана (рис. 8). Эксперименты с другими СЩЭ (LiCl, NaCl, KCl, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SO₄) подтвердили эту закономерность, при этом влияние анионов на степень конверсии оказалось незначительным.

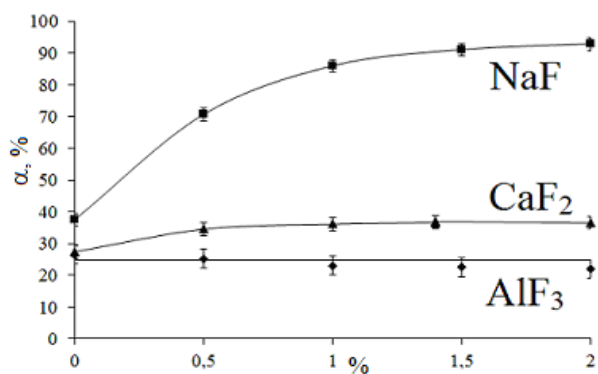


Рис. 7 Влияние добавки фторидов к кварцу на степень конверсии ОТФУ1 в U_3O_8 ($575^\circ C$)

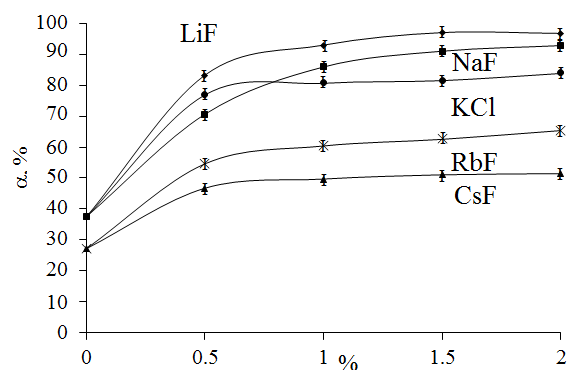


Рис. 8 Влияние добавки СЦЭ к кварцу на степень конверсии ОТФУ1 в U_3O_8 ($575^\circ C$)

Анализ дифрактограмм кварца, активированного в присутствии добавок СЦЭ, показал, что полуширина на полувысоте основного рефлекса кварца ($2\theta = 26,7^\circ$) с увеличением содержания добавки до $\sim 1,5\%$ сначала уменьшается, а затем начинает повышаться. Обработка дифрактограмм с помощью программного обеспечения DIFFRAC.TOPAS 4.2 показала, что зависимости размеров кристаллитов и микродеформаций кварца, активированного в присутствии 0,5-3% масс. СЦЭ (LiF, NaF, Na_2CO_3 , K_2CO_3), совпадают (в пределах погрешности определения) и проходят через слабо выраженный экстремум в интервале содержания добавки 1-2% масс. (рис. 9).

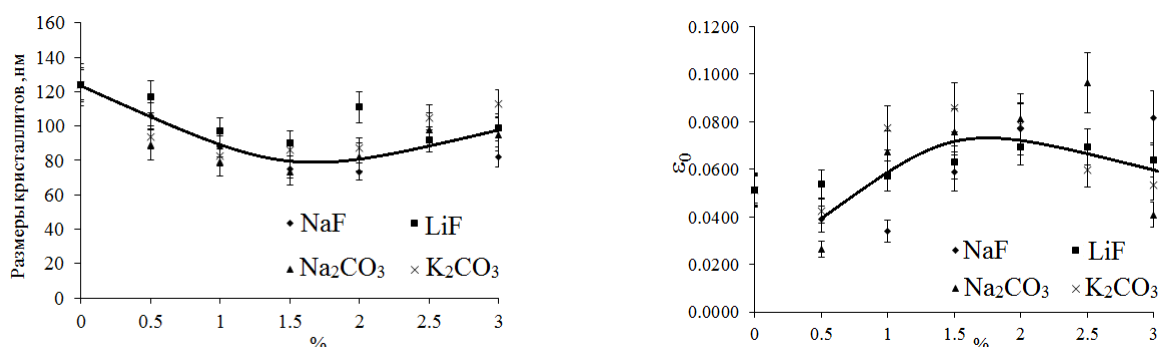
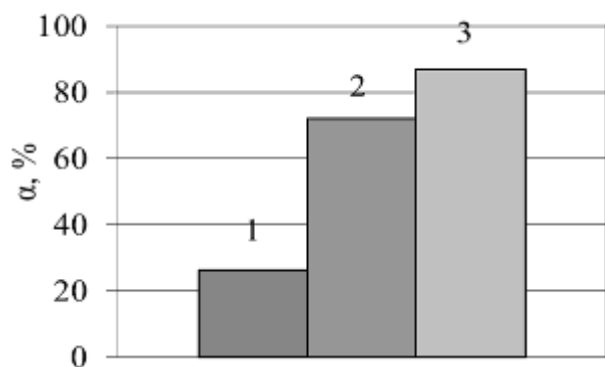


Рис. 9 Зависимость размеров кристаллитов и микродеформаций кварца, активированного в присутствии СЦЭ, от содержания добавки

На примере кварца, активированного в присутствии NaF (5-15% масс.), по данным РФА показано, что добавка СЦЭ при совместной механообработке с кварцем подвергается не только диспергированию, но и механоактивации: размеры кристаллитов фазы NaF на дифрактограммах снижаются с ≥ 500 до 20 ± 5 нм, а микродеформации решетки возрастают с $(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ до $(21 \pm 9) \cdot 10^{-4}$.

О повышении реакционной способности добавки СЦЭ под действием совместной механоактивации с кварцем и вкладе этой составляющей в интенсификацию процесса конверсии ОТФУ в U_3O_8 свидетельствуют результаты трех серий экспериментов, проведенных при $575^\circ C$: в первой – кварц активировали в течение 30 мин без добавки; во

второй – фторид натрия добавляли к образцу кварца, механоактивированного в серии 1, и подвергали кратковременной механообработке (20 с) в вибрмельнице (с целью гомогенизации смеси); в третьей – кварц механически активировали в течение 30 мин в присутствии NaF (1% масс.) (рис. 10).



1 – серия 1, 2 – серия 2, 3 – серия 3

Рис. 10 Влияние предыстории подготовки образцов на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 ($575^\circ C$)

Как и следовало ожидать, наименьшая (27%) степень конверсии была достигнута в случае использования кварца, активированного без добавки NaF (серия 1), наибольшая (87%) – в случае кварца, активированного в присутствии NaF (серия 3). Введение NaF в предварительно механоактивированный кварц (серия 2) даже при довольно интенсивной кратковременной механообработке в вибрмельнице позволило увеличить степень конверсии, но лишь до 72%.

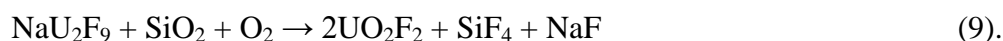
По данным ДТА гомогенизированных смесей UF_4 с NaF (5-12% масс.) в температурном интервале $360-410^\circ C$ (экстремум при $390^\circ C$) интенсивно протекают реакции образования фтороуранатов натрия. Температура начала образования фтороуранатов натрия совпадает с температурой начала взаимодействия ОТФУ с кварцем, механоактивированным в присутствии малых добавок NaF ($\sim 360^\circ C$).

Эти результаты и проведенные исследования указывают на возможность взаимодействия СЦЭ с ОТФУ. С целью подтверждения этого предположения нами было изучено фазообразование в системе $UF_4 - SiO_2 - NaF$.

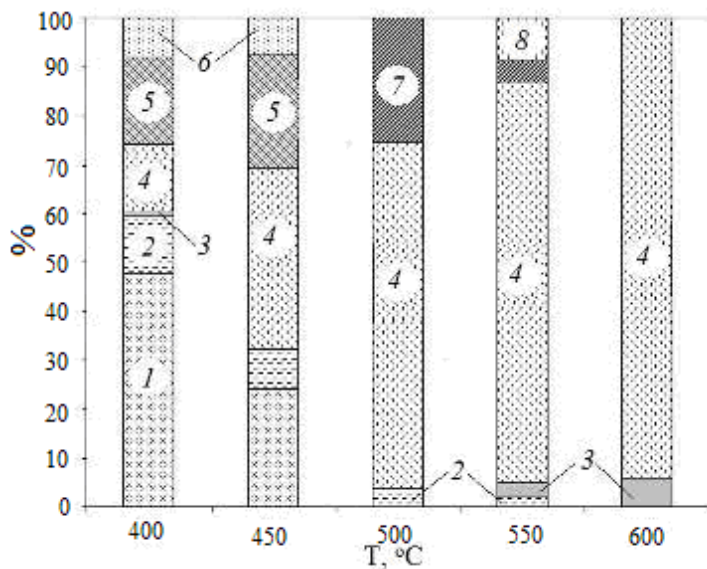
Термодинамическая оценка возможности образования фтороуранатов натрия таких, как $NaUF_5$, NaU_2F_9 и NaU_4F_{17} (уравнения 5-7) методом Темкина и Шварцмана, показала, что наиболее вероятно образование NaU_2F_9 .



Появление фазы NaU_2F_9 инициирует протекание в инертной и кислородсодержащей среде следующих реакций:



Изменение ΔG_T^0 реакций по уравнениям 8 и 9 в интервале температур $350-550^\circ C$ при условии, что в качестве SiO_2 выступает исходный α -кварц, свидетельствует о том, что взаимодействие в кислородсодержащей среде может протекать самопроизвольно, а в инертной среде существует энергетический барьер для реакции по уравнению 8, который по величине соизмерим с энергией, выделяющейся при образовании NaU_2F_9 .



1 – UF₄; 2 – SiO₂; 3 – NaF; 4 – UO₂; 5 – NaUF₅;
6 – Na₂SiF₆; 7 – Na₂UF₆; 8 – Na₇U₂F₁₅

Рис 11. Фазообразование в системе UF₄ – (SiO₂ + NaF (23%)) в инертной среде при разных температурах

Результаты РФА продуктов твердофазной конверсии в инертной и кислородсодержащей среде в системе UF₄ – кварц, механоактивированный в присутствии добавки NaF 23% масс., при разных температурах (рис. 11) подтверждают образование фтороуранатов натрия.

В инертной среде уже при температуре 400°C образуется UO₂, а в качестве промежуточного продукта – фтороуранат натрия состава Na₇U₆F₃₁ (NaUF₅). Присутствие фазы Na₂SiF₆ на дифрактограммах образцов при температурах ниже 500°C обусловлено, предположительно, сорбцией

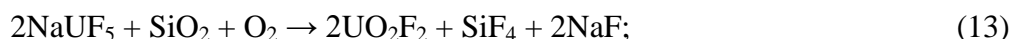
газообразного продукта конверсии – SiF₄ на фториде натрия, присутствующем в системе. С повышением температуры процесса конверсии до 500°C на дифрактограммах исчезают рефлексы NaF и Na₂SiF₆, доминирующей становится фаза UO₂. Изменение соотношения UF₄:NaF в системе с повышением температуры приводит к последовательному превращению NaUF₅ в Na₂UF₆, затем – в Na₇U₂F₁₅ с выделением NaF (550°C). Выше 550°C в системе обнаружены только фазы UO₂ и NaF.

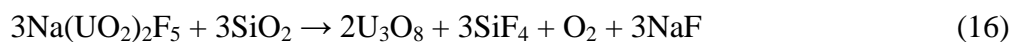
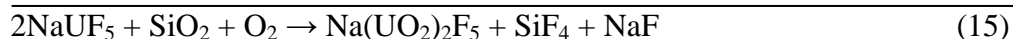
Таким образом, конверсия ОТФУ с помощью кварца, механоактивированного в присутствии NaF (23%) в инертной среде может быть представлена в виде следующих последовательно-параллельных реакций:



В среде осушенного воздуха при 400°C, как и в инертной среде, обнаружены фазы NaF, Na₂SiF₆, а также NaUF₅, UO₂F₂ и небольшое количество продукта конверсии – U₃O₈. В отличие от инертной среды, в кислородсодержащей среде с увеличением температуры наряду с превращением UF₄ в NaUF₅ наблюдается образование пентафтородиуранилата натрия (Na(UO₂)₂F₅).

На основании результатов изучения фазообразования в системе UF₄ – (SiO₂+NaF (23%)) при температурах 400-600°C взаимодействие компонентов в кислородсодержащей среде можно представить как совокупность следующих реакций:





Фазовый состав соединений, образующихся в кислородсодержащей среде, значительно более сложный: наряду с $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ и U_3O_8 обнаружены ($\alpha = 0,3 \div 0,7$) неидентифицированные фазы. При содержании NaF в реакционной смеси, достаточном для получения на дифрактограммах хорошо разрешимых рефлексов образующихся фаз, соотношение $\text{UF}_4:\text{NaF}$ соответствует граничному между NaUF_5 ($\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$) и NaU_2F_9 , поэтому NaU_2F_9 на дифрактограммах продуктов обнаружен в следовых количествах лишь при 400°C .

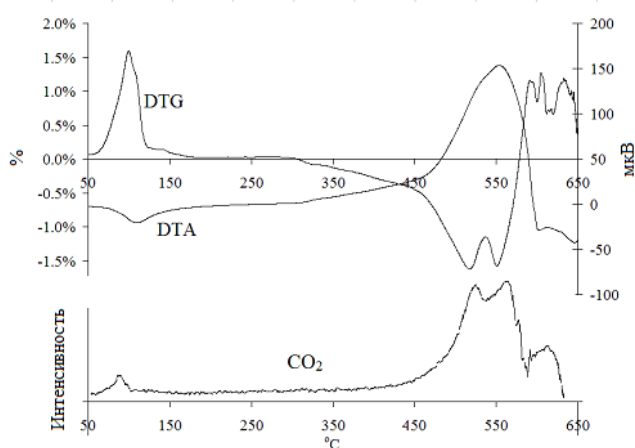


Рис. 12 Результаты ДТА/ТГ–МС смеси ОТФУ с кварцем, механоактивированным в присутствии Na_2CO_3 (20% масс.)

По данным ДТА/ТГ–МС смеси ОТФУ с кварцем, механоактивированным в присутствии 20% Na_2CO_3 (рис. 12), в кислородсодержащей среде при 100°C наблюдается незначительное выделение сорбированной воды и углекислого газа, предположительно, из гидрокарбоната натрия. Твердофазное взаимодействие начинается уже при 300°C и наиболее интенсивно протекает в интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$, где происходит выделение основной части CO_2 .

На основании полученных результатов и литературных данных, для других неорганических СЦЭ помимо фаз, установленных в системах с NaF , можно предположить протекание реакций с образованием комплексных соединений $\text{U}(\text{IV})$ со смешанными анионами, разложение СЦЭ (например, карбонатов) с образованием фторидов, которые будут взаимодействовать с UF_4 , протекание механохимических реакций кварца и СЦЭ с образованием силикатов.

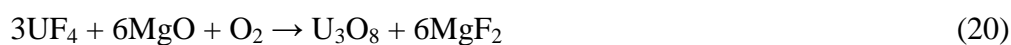
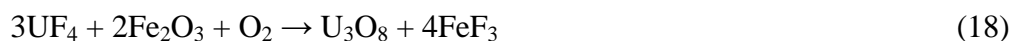
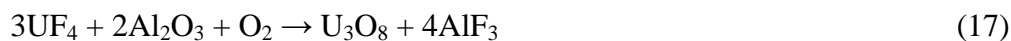
В разделе 4 Экспериментальной части на примере ОТФУ1 представлены результаты изучения конверсии в оксиды урана с помощью двух представителей класса слоистых силикатов: каолинита (алюмосиликат, содержащий кварц в виде примеси) и бентонитов (основная фаза – монтмориллонит) с разным содержанием кварца: 1-50% масс. и его высокотемпературной модификации – α -кристобалита (15%).

В экспериментах использовали каолинит Еленинского месторождения марки КЕ–2, бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Б1), Зырянского месторождения (Б2) и Таганского месторождения (Б3).

Каолинит – практически монофазный алюмосиликат состава $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, содержащий менее 1% кварца, сложен слоистыми агрегатами 5-25 мкм с толщиной слоев 40-50 нм и длиной 1-2 мкм.

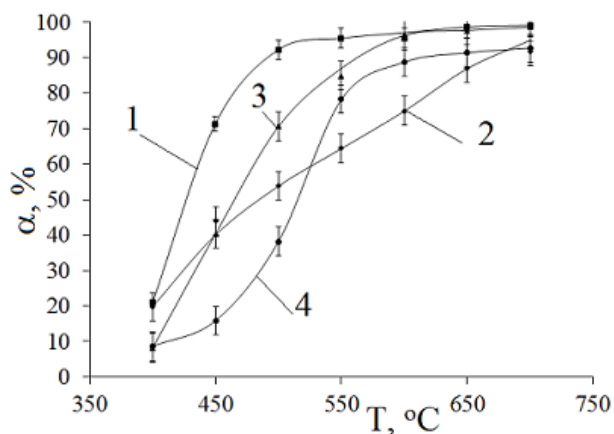
Все бентониты содержали рыхлые слоистые агломераты неправильной формы размером до 160 мкм. По данным РФА практически монофазным веществом является лишь бентонит Б3, содержащий ~99% монтмориллонита $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$, ~ 1% α -кварца, бентонит Б1 помимо монтмориллонита (~84%) и кварца (~ 1%), содержал ~15% α -кристобалита, а бентонит Б2 – примерно поровну монтмориллонита и кварца.

Смеси компонентов стехиометрического состава готовили с учетом содержания в слоистых силикатах элементов, взаимодействие с которыми может приводить к протеканию реакций, загрязняющих конечный продукт соответствующими фторидами:



При изучении взаимодействия филлосиликатов с ОТФУ методом ДТА/ТГ–МС установлено, что основная часть воды из бентонитов удаляется до начала выделения SiF_4 (~400°C), однако остатки конституционной воды в филлосиликатах способствуют пирогидролизу UF_4 . При этом если содержание HF в системах с бентонитами варьирует от 3 до 7% (погрешность ~1%), то в системе с каолинитом оно возрастает до 40%.

Эксперименты в лабораторной установке подтвердили закономерности, установленные методом ДТА/ТГ–МС.



1 – Б1, 2 – Б2, 3 – Б3, 4 – каолинит

Рис. 13 Влияние температуры на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 в системах с филлосиликатами разного состава

содержащим меньшее количество щелочных элементов (1,8% масс. по оксидам) происходит при более высокой (на ~ 50°C) температуре, чем с бентонитом Б1.

Изучение влияния температуры на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 в системах с филлосиликатами разного состава (рис. 13) показало, что бентонит Б2 обладает меньшей реакционной способностью, чем бентониты Б1 и Б3 вследствие значительного содержания в нем кварца (50%). Наибольшая реакционная способность бентонита Б1 обусловлена наличием в нем высокотемпературной модификации кварца – α -кристобалита и щелочных элементов (2,7% масс. по оксидам). Активное взаимодействие ОТФУ с практически монофазным монтмориллонитом (Б3) не содержащим кристобалит и содержащим меньшее количество щелочных элементов (1,8% масс. по оксидам) происходит при более высокой (на ~ 50°C) температуре, чем с бентонитом Б1.

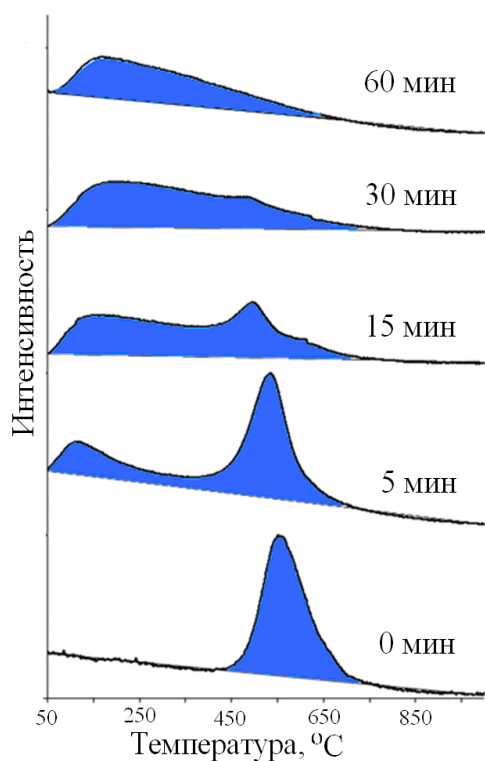
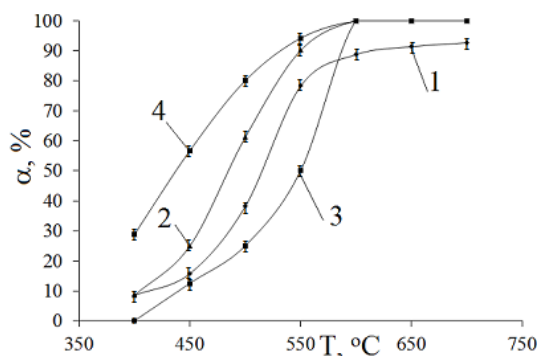


Рис. 14 Влияние длительности механической активации каолинита в Pulverisette–5 на температурный интервал выделения из него воды



1 – исходный, 2 – KE/700,
3 – KE/1000, 4 – KE-MA

Рис. 15 Влияние предыстории подготовки каолинита на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 с его участием

В связи с тем, что полнота конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью каолинита при 600°C (к моменту завершения процесса) не превышает 90% из-за интенсивно протекающего пирогидролиза, на примере этого филлосиликата были изучены варианты предварительной подготовки, обеспечивающие удаление воды из образцов: термообработка при 700°C и 1000°C в течение 2 ч (образцы KE/700 и KE/1000), а также механоактивация каолинита в Pulverisette–5 (образец KE-MA) в тех же условиях, что и кварца. Результаты РФА образцов KE/700 и KE/1000 свидетельствуют о том, что при термообработке происходит разрушение кристаллической структуры минерала и образование новых фаз (в образце KE/1000 обнаружена фаза муллита). С увеличением длительности механообработки каолинита максимум выделения воды смещается в низкотемпературную область: с 550°C до 150°C (рис. 14). Зависимости, представленные на рис. 15, свидетельствуют о том, что изученные варианты предварительной подготовки способствуют значительному снижению содержания воды в образцах, что обеспечивает снижение содержания HF до 1-7% и повышение полноты конверсии ОТФУ в U_3O_8 при 600°C .

Продукты взаимодействия ОТФУ с исходным каолинитом и образцами KE/700 и KE-MA – U_3O_8 , так же, как и продукт конверсии в кислородсодержащей среде с участием механоактивированного кварца, наследуют морфологические особенности исходного ОТФУ: агрегаты размером 5-7 мкм состоят из агрегатов пластинчатой формы размером 1-3 мкм, сложенных

наноразмерными частицами сферической формы (50-100 нм). Продукт взаимодействия ОТФУ с каолинитом после его предварительной термообработки при 1000°C не наследует морфологические особенности ОТФУ и представлен агрегатами неправильной формы, сложенными пластинчатыми частицами толщиной 100-200 нм и длиной до 2 мкм.

Основные выводы

1. С применением комплекса современных физических и физико-химических методов исследований изучена твердофазная конверсия ОТФУ в оксиды урана с помощью соединений кремния различной структуры и состава – кварца, механоактивированного в присутствии добавок неорганических соединений щелочных элементов (СЩЭ), и с помощью слоистых силикатов (филлосиликатов) с разным содержанием кремнезема и примесных элементов. Установлены основные закономерности, связанные с влиянием природы реагентов, условиями их подготовки, температурой и средой проведения процесса на степень и длительность конверсии.

2. Оптимизированы условия механоактивации кварца в присутствии добавок СЩЭ в воздушной среде (степень заполнения барабанов, диаметр шаров, длительность).

3. Показано, что кинетические закономерности конверсии UF_4 в U_3O_8 с помощью механоактивированного кварца хорошо описываются уравнением Таммана, основанным на модели Яндера (лимитирующей стадией процесса является диффузия от кварца к UF_4). Механическая активация кварца в оптимальных условиях в течение 30 мин способствует снижению энергии активации первой стадии конверсии (образование UO_2F_2 из UF_4) ~ в 4 раза (с 225 до 60 кДж/моль) и второй стадии (образование U_3O_8 из UO_2F_2) на 20% (со 100 до 80 кДж/моль).

4. Предварительная механическая активация кварца в присутствии 0,5-1,5% масс. СЩЭ позволяет не только снизить температуру конверсии ОТФУ в оксиды урана на $\sim 150^\circ C$, но и сократить его длительность с ~ 1 ч (без добавки) до ~ 10 мин (в присутствии добавки).

Способ интенсификации конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, механоактивированного в присутствии добавок неорганических СЩЭ, защищен патентом РФ № 2614712, 28 декабря 2015 г.

5. Предложен механизм интенсифицирующего действия добавок неорганических СЩЭ на конверсию ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, механоактивированного в их присутствии, включающий: повышение доли метастабильного β -кристобалита, механоактивацию самой добавки, взаимодействие ее с UF_4 с образованием фтороуранатов СЩЭ, а также протекание механохимических реакций кварца и СЩЭ с образованием силикатов и других соединений.

6. На примере слоистых силикатов (филлосиликатов) с разным содержанием кремнезема и примесей установлена принципиальная возможность их использования как реагента твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана при невысокой температуре ($600^\circ C$) и предложены варианты их предварительной подготовки: термообработка ($\leq 1000^\circ C$) или механическая активация в условиях, обеспечивающих аморфизацию структуры.

7. Природа ОТФУ практически не влияет на степень конверсии ОТФУ в оксиды урана, но продукты – наноструктурированные оксиды урана наследуют его морфологические особенности ОТФУ (U_3O_8 – полностью, UO_2 – частично).

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам АО «ВНИИХТ» д.т.н Орехову В.Т. и к.т.н. Рыбакову А.Г. за приобретенные на стадии выполнения дипломной работы знания и навыки работы с оборудованием в составе установок конверсии фторида урана, а также доценту кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н. Жукову А.В. за помощь в исследовании образцов и интерпретации результатов, в частности, РФА с помощью программного обеспечения DIFFRAC.TOPAS 4.2.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Жуков А.В., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., **Поленов Г.Д.**, Клименко О.М. Твердофазное взаимодействие обедненного тетрафторида урана с различной предысторией получения с кремнеземом // Атомная энергия. 2015. Т. 118. № 3. С. 154-159. (Web of Science, Scopus)
2. Чижевская С.В., Жуков А.В., **Поленов Г.Д.**, Арзманова А.Б. Твердофазное взаимодействие тетрафторида урана с филлосиликатами // Атомная энергия. 2017. Т. 122. № 3. С. 168-172. (Web of Science, Scopus)
3. **Поленов Г.Д.**, Чижевская С.В., Жуков А.В., Магомедбеков Э.П. Твердофазная конверсия обедненного тетрафторида урана в оксиды с помощью кварца, механоактивированного с добавкой фторида натрия // Атомная энергия. 2017. Т. 122. № 5. С. 282-286. (Web of Science, Scopus)
4. Способ получения оксидов урана и тетрафторида кремния из тетрафторида урана: пат. 2614712 Рос. Федер. №2015156299; заявл. 28.12.2015; опубл.: 28.03.2017. Бюл. № 10. 10 с.
5. Сарычев Г.А., Орехов В.Т., Атаханова Е.Л., **Поленов Г.Д.**, Рыбаков А.Г. Отечественная технология комплексной конверсии обедненного гексафторида урана в оксиды с получением ценных органических и неорганических фторидов. / Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии» (Томск, 25-26 ноября 2011). Томск: Изд-во ТПУ, 2011. С. 21.
6. Жуков А.В., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., Давыдов А.В., Клименко О.М., **Поленов Г.Д.** О механизме взаимодействия обедненного тетрафторида урана с кремнеземом / Труды XV Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике» (Санкт-Петербург, 25–26 апреля 2013). СПб.: Изд-во Политехн. ун-та., 2013. Т. 1. С. 178-180
7. Жуков А.В., **Поленов Г.Д.**, Давыдов А.В., Клименко О.М., Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В. Влияние условий механообработки кремнезема на твердофазное взаимодействие с UF₄ // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6. С. 29-33.
8. Chizhevskaya S.V., Magomedbekov E.P., Davydov A.V., Klimenko O.M., Zhukov A.V., **Polenov G.D.** The intensification of depleted uranium tetrafluoride solide-phase conversion into uranium oxides using mechanical activation / Book of abstracts of the IV International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 25–28 June 2013). Novosibirsk: NSU Publishing center, 2013. P. 116.
9. Жуков А.В., Чижевская С.В., Клименко О.М., **Поленов Г.Д.**, Бочарова С.А. Влияние условий механической активации кварца в Pulverisette–5 на его полиморфные превращения / Тезисы докладов VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново, 24–27 июня 2014). Иваново: «Издательство «Иваново», 2014. С. 208.

10. Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., Жуков А.В., Клименко О.М., Давыдов А.В., **Поленов Г.Д.** Закономерности твердофазной конверсии обедненного тетрафторида урана в оксиды с помощью механоактивированного кремнезема / Материалы 3 Международной научно-практической конференции «Fundamental science and technology – promising developments III» (North Charleston, 24–25 April 2014). М.: spc Academic, 2014. Т. 3. С. 96-98.
11. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Жуков А.В., **Поленов Г.Д.**, Арманова А.Б. Твердофазная конверсия обедненного тетрафторида урана в оксиды с помощью филлосиликатов / Материалы Всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова. «Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения – 2014» (Томск, 1-3 октября 2014). Томск: Изд-во ТПУ, 2014. С. 24.
12. Чижевская С.В., Жуков А.В., **Поленов Г.Д.**, Клименко О.М., Панов В.А. О синтезе наноструктурированных диоксидов циркония, гафния и урана / Тезисы докладов Пятой Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии» (Ижевск, 2–3 апреля 2015). Ижевск: Изд-во ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, 2015. С. 69-73.
13. Чижевская С.В., Жуков А.В., **Поленов Г.Д.**, Арманова А.Б. Твердофазная конверсия обедненного тетрафторида урана в U_3O_8 с помощью каолинита / Сборник статей 19 межд. научно-практической конференции "Высокие технологии в индустрии и экономике" (Санкт-Петербург, 20–22 мая 2015 года). СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. Т. 2. С. 114-117.
14. Чижевская С.В., Жуков А.В., **Поленов Г.Д.** Твердофазная конверсия обедненного тетрафторида урана в U_3O_8 с помощью бентонитов / Сборник материалов V Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 26–27 ноября 2015). Чебоксары: ООО «Издат. дом «Пегас», 2015. С. 44-45.
15. **Поленов Г.Д.** Конверсия UF_4 в U_3O_8 или UO_2 / Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехн. ун-та «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 17–20 мая 2016). Томск: Изд-во ТПУ, 2016. С. 429-430.
16. **Поленов Г.Д.**, Хаустов С.А., Чижевская С.В., Жуков А.В., Клименко О.М. Кинетика твердофазного взаимодействия обедненного тетрафторида урана с механоактивированным кварцем в кислородсодержащей среде // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 22-24.
17. **Polenov G.D.**, Chizhevskaya S.V., Zhukov A.V. Mechanism of interaction of UF_4 with quartz mechanoactivated in presence of sodium salts additions / Book of abstracts of the 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (N.Novgorod, 2-6 October 2017). N.Novgorod: N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod Publishing center, 2017. P. 303.
18. **Поленов Г.Д.**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Твердофазная конверсия обедненного тетрафторида урана в оксид с помощью кварца, механически активированного в присутствии Na_2CO_3 // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. С. 49-51.
19. **Polenov G.D.**, Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V. Solid-phase conversion of uranium tetrafluoride using quartz mechanoactivated in presence of alkaline elements salts / Book of abstracts of the V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 25-28 June 2018). Novosibirsk: NSU Publishing center, 2018. P. 202.